

Electrophotographic light-sensitive hydrazone materials

Patent number: DE3208866
Publication date: 1982-09-30
Inventor: HORIE SEIJI (JP); NAKANO JUNJI (JP); SATO HIDEO (JP)
Applicant: FUJI PHOTO FILM CO LTD (JP)
Classification:
- **international:** C07D277/82; C07D417/12; G03G5/06; G03G5/09; C07D277/00; C07D417/00; G03G5/04; G03G5/06; (IPC1-7): G03G5/07
- **european:** C07D277/82; C07D417/12; G03G5/06D2D4; G03G5/06D4D; G03G5/09
Application number: DE19823208866 19820311
Priority number(s): JP19810033832 19810311

Also published as:US4423130 (A1)
JP57148749 (A)
GB2097946 (A)[Report a data error here](#)

Abstract not available for DE3208866

Abstract of correspondent: **US4423130**

In an electrophotographic light-sensitive material having on a conductive support a light-sensitive layer composed of a charge generating material and a charge transporting material. A hydrazone compound is used as the charge transporting material for providing the light sensitive layer having high sensitivity and less residual surface potential. The light-sensitive layer is stable to oxidation by ozone generated by corona discharging as well as to heat and light, results in less dark decay of the surface potential. Furthermore, the layer shows less deviation in residual potential and sensitivity due to repeated use.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

⑯ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑰ Offenlegungsschrift
⑪ DE 3208866 A1

⑯ Int. Cl. 3:
G 03 G 5/07

DE 3208866 A1

⑳ Unionspriorität: ⑲ ⑳ ⑳

11.03.81 JP P33832-81

⑰ Erfinder:

Horie, Seiji; Nakano, Junji; Sato, Hideo, Asaka, Saitama,
JP

⑷ Anmelder:

Fuji Photo Film Co., Ltd., Minami-Ashigara, Kanagawa, JP

⑮ Vertreter:

Kohler, M., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.; Gernhardt, C.,
Dipl.-Ing., 8000 München; Glaeser, J., Dipl.-Ing., Pat.-Anw.,
2000 Hamburg

⑯ Elektrophotographische lichtempfindliche Materialien

Gemäß der Erfindung wird ein elektrophotographisches lichtempfindliches Material angegeben, das auf einem leitenden Träger eine aus einem Ladungserzeugungsmaterial und einem Ladungsübertragungsmaterial aufgebauten lichtempfindliche Schicht aufweist. Eine Hydrazonverbindung wird als Ladungsübertragungsmaterial verwendet, um die lichtempfindliche Schicht mit hoher Empfindlichkeit und geringem Oberflächenrestpotential zu ergeben. Die lichtempfindliche Schicht ist sowohl gegenüber der bei der Koronaentladung erzeugten Oxidation durch Ozon als auch gegenüber Wärme und Licht beständig, woraus sich ein geringer Dunkelabfall des Oberflächenpotentials ergibt. Ferner zeigt die Schicht eine geringere Abweichung des Restpotentials und der Empfindlichkeit bei wiederholtem Gebrauch. (32 08 866)

DE 3208866 A1

3208866

WIEGAND NIEMANN
KOHLER GERNHARDT GLAESER

PATENTANWÄLTE
European Patent Attorneys

MÜNCHEN
DR. E. WIEGAND †
(1932-1980)
DR. M. KOHLER
DIPL.-ING. C. GERNHARDT

HAMBURG
DIPL.-ING. J. GLAESER

DIPL.-ING. W. NIEMANN
OF COUNSEL

TELEFON: 089-5554 76/7
TELEGRAMME: KARPATENT
TELEX: 529068 KARP D

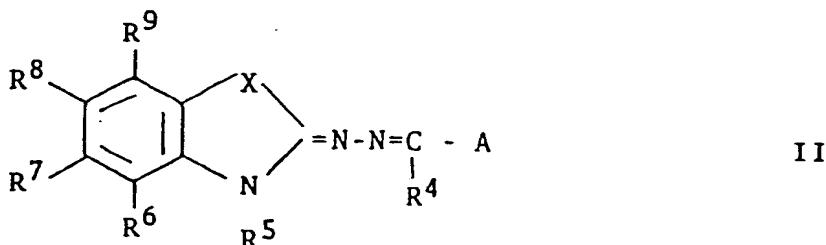
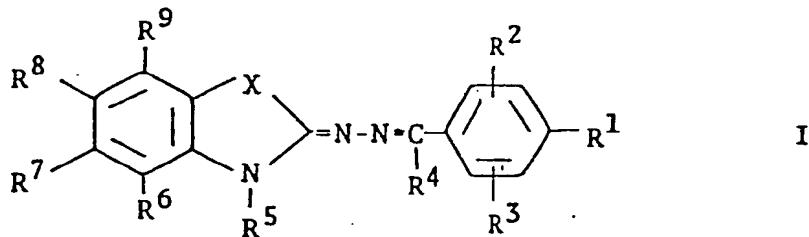
D-8000 MÜNCHEN 2
HERZOG-WILHELM-STR. 16

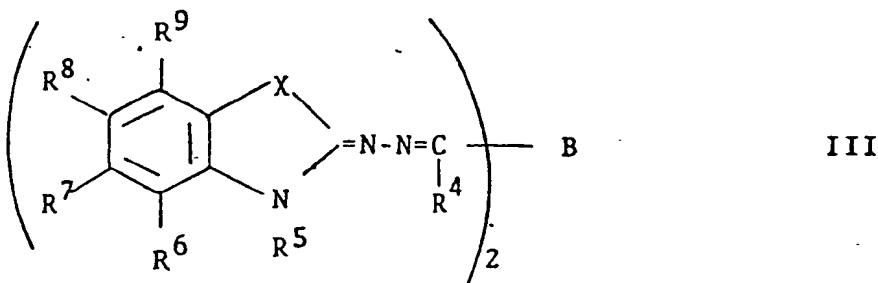
W. 44 159/82 - Ko/Hi

11. März 1982

Patentansprüche

1. Elektrophotographisches lichtempfindliches Material, bestehend aus einem leitenden Träger mit einer darauf ausgebildeten lichtempfindlichen Schicht, dadurch gekennzeichnet, daß diese 5 Schicht eine Verbindung aus der Gruppe von Verbindungen entsprechend den folgenden allgemeinen Formeln I, II oder III:

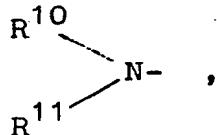




enthält, worin

X ein Sauerstoffatom, ein Schwefelatom, ein Selen-
atom, eine Iminogruppe, eine substituierte Iminogruppe,
eine Methylengruppe oder eine substituierte Methylengrup-
pe,

5 R¹ eine Alkoxygruppe, eine Aralkyloxygruppe oder eine
substituierte Aminogruppe entsprechend



10 worin R¹⁰ und R¹¹ unabhängig voneinander eine Alkylgruppe,
eine substituierte Alkylgruppe, eine Phenylgruppe, eine
substituierte Phenylgruppe oder zur Bildung eines hetero-
cyclischen Ringes mit dem Gehalt eines Stickstoffatoms
fähige Gruppen darstellen,

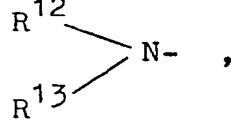
15 R² und R³ unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom,
ein Halogenatom, eine Alkylgruppe oder eine niedere Alkoxy-
gruppe,

R⁴ ein Wasserstoffatom, eine Alkylgruppe, eine Phenyl-
gruppe oder eine substituierte Phenylgruppe,

20 R⁵ eine Alkylgruppe oder eine substituierte Alkyl-
gruppe,

R⁶, R⁷, R⁸ und R⁹ unabhängig voneinander eine Alkyl-
gruppe, eine substituierte Alkylgruppe, eine Phenylgruppe,
eine substituierte Phenylgruppe, eine Alkoxygruppe, eine

substituierte Alkoxygruppe, eine Aralkyloxygruppe, eine substituierte Aralkyloxygruppe, ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom oder eine Amingruppe entsprechend

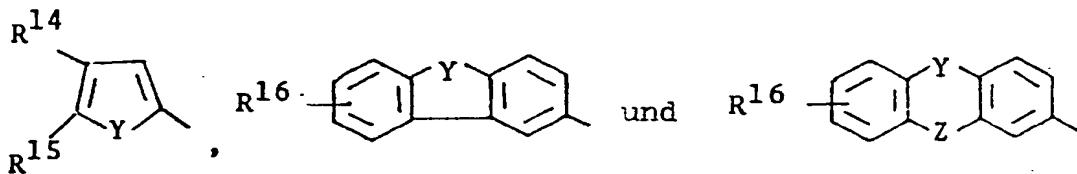


5

worin R^{12} und R^{13} die gleichen Bedeutungen wie die durch R^{10} und R^{11} angegebenen Gruppen besitzen, oder einen kondensierten Kohlenstoffring oder kondensierten heterocyclischen Ring durch Vereinigung bilden,

10

A einen monocyclischen heterocyclischen 5-gliedrigen Ring, einen kondensierten 5-gliedrigen heterocyclischen Ring oder einen kondensierten heterocyclischen 6-gliedrigen Ring entsprechend den folgenden Formeln



15

worin Y und Z unabhängig voneinander ein Schwefelatom, ein Sauerstoffatom oder eine Gruppe $N-R^{17}$, in der R^{17} eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen angibt, darstellen, R^{14} und R^{15} zur Bildung eines Benzolringes oder eines Naphthalinringes durch Vereinigung fähige Gruppen und R^{16} ein Wasserstoffatom, eine substituierte oder unsubstituierte Alkylgruppe, Alkoxygruppe, Aryloxygruppe, Acylgruppe, Alcoxycarbonylgruppe, Aryloxycarbonylgruppe, Halogenatom, Monoalkylaminogruppe, Dialkylaminogruppe, Amidgruppe oder Nitrogruppe und

20

B eine Arylgruppe oder eine substituierte Arylgrup-

25

pe bedeuten.

2. Elektrophotographisches lichtempfindliches Material nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die lichtempfindliche Schicht weiterhin ein Ladungserzeugungsmaterial enthält.

5 3. Elektrophotographisches lichtempfindliches Material nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die lichtempfindliche Schicht einen hochmolekularen Binder enthält.

10 4. Elektrophotographisches lichtempfindliches Material nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die lichtempfindliche Schicht aus einer Ladungstransportschicht mit dem Gehalt mindestens einer der Verbindungen der allgemeinen Formeln I, II und III aufgebaut ist und weiterhin darin 15 dispergierte Feinteilchen des Ladungserzeugungsmaterials enthält.

20 5. Elektrophotographisches lichtempfindliches Material nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die lichtempfindliche Schicht aus einer Ladungserzeugungsschicht, die ein Ladungserzeugungsmaterial als Hauptkomponente enthält, und einer Ladungstransportschicht, die eine Verbindung der allgemeinen Formeln I, II und III enthält, aufgebaut ist.

25 6. Elektrophotographisches lichtempfindliches Material nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Ladungserzeugungsschicht auf der Ladungstransportschicht angebracht ist.

30 7. Elektrophotographisches lichtempfindliches Material nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Ladungstransportschicht auf der Ladungserzeugungsschicht angebracht ist.

8. Elektrophotographisches lichtempfindliches Material nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Menge des hochmolekularen Binders 0,8 bis 4 Gewichtsteile auf einen Gewichtsteil der Verbindung der allgemeinen Formeln I, II oder III beträgt.

9. Elektrophotographisches lichtempfindliches Material nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß eine Zwischenschicht zwischen dem leitenden Träger und der lichtempfindlichen Schicht ausgebildet ist.

3208866

WIEGAND NIEMANN
KOHLER GERNHARDT GLAESER

PATENTANWÄLTE
European Patent Attorneys

MÜNCHEN
DR. E. WIEGAND †
(1932-1980)
DR. M. KOHLER
Dipl.-Ing. C. GERNHARDT

HAMBURG
Dipl.-Ing. J. GLAESER

Dipl.-Ing. W. NIEMANN
OF COUNSEL

TELEFON: 089-55 54 76/7
TELEGRAMME: KARPATENT
TELEX: 529068 KARP D

D-8000 MÜNCHEN 2
HERZOG-WILHELM-STR. 16

W. 44 159/82 - Ko/Hi

11. März 1982

Fuji Photo Film Co., Ltd.
Minami Ashigara-Shi, Kanagawa, Japan

Elektrophotographische lichtempfindliche Materialien

Die Erfindung betrifft ein elektrophotographisches lichtempfindliches Material, insbesondere ein elektrophotographisches lichtempfindliches Material mit einer Schicht, die ein neues Ladungstransportmaterial enthält.

- 5 Der Ladungstransport bei elektrophotographischen lichtempfindlichen Materialien umfaßt die Stufen von
 (1) Ausbildung einer elektrischen Ladung durch Belich-
 tung und
 (2) Transport der elektrischen Ladung.

10 Eine lichtempfindliche Selenplatte stellt ein Bei-
 spiel für ein Material zur Ausführung der Stufen (1) und
 (2) dar. Die Stufen (1) und (2) können auch durch unter-
 schiedliche Materialien ausgeführt werden, beispielsweise
 die bekannte Kombination von amorphem Selen und Poly-N-
15 vinylcarbazol. Systeme, bei denen die Stufen (1) und (2)
 unter Anwendung unterschiedlicher Materialien ausgeführt
 werden, sind insofern vorteilhaft, als der Bereich der
 für die lichtempfindlichen Materialien verwendeten Aus-
 wahl der Materialien erweitert werden kann. Infolgedessen
20 werden die elektrophotographischen Eigenschaften wie Emp-
 findlichkeit der lichtempfindlichen Materialien, Aufnahme-
 potential der lichtempfindlichen Materialien u. dgl. ver-
 bessert. Ferner können die zur Herstellung von lichtemp-
 findlichen Überzügen oder Schichten geeigneten Materialien
25 innerhalb eines weiten Bereiches gewählt werden.

Beispiele für photoleitfähige Materialien für licht-
empfindliche Materialien, wie sie üblicherweise in elek-
trophotographischen Systemen verwendet werden, umfassen
anorganische Materialien wie Selen, Cadmiumsulfid und
30 Zinkoxid.

In der US-PS 2 297 691 ist ein elektrophotographisches Material beschrieben, das aus einem Träger mit einem darauf befindlichen Überzug aus einem Material aufgebaut ist, welches Isoliereigenschaften im Dunkeln

5 zeigt und seinen elektrischen Widerstand entsprechend der aufgestrahlten Menge an Licht während der bildweisen Belichtung ändert. Nachdem es während eines geeigneten Zeitraumes einer Dunkeladaptation unterworfen wurde, wird das photoleitfähige Material im allgemeinen auf der Oberfläche im Dunkeln einheitlich aufgeladen. Dann wird das

10 photoleitende Material bildweise an ein Muster der Lichtbestrahlung ausgesetzt. Die Belichtung verringert die Oberflächenladung entsprechend der in den verschiedenen Teilen des Musters aus der Lichtbestrahlung enthaltenen

15 relativen Energie. Die auf der Oberfläche der Schicht aus dem photoleitenden Material (lichtempfindliche Schicht) verbleibende Oberflächenladung oder das dabei auf der Oberfläche gebildete elektrostatische latente Bild wird in ein sichtbares Bild umgewandelt, indem die Oberfläche

20 desselben mit einem geeigneten elektroskopischen Material, nämlich einem Toner, kontaktiert wird. Der Toner kann auf die Oberfläche der lichtempfindlichen Schicht entsprechend dem Ladungsmuster sowohl in dem in einer isolierenden Flüssigkeit enthaltenen Zustand als auch in dem in einem

25 trockenen Träger enthaltenen Zustand anhaften. Das in dieser Weise ausgebildete Tonerbild kann durch bekannte Maßnahmen wie Erhitzen, Druck oder Lösungsmitteldämpfe fixiert werden. Der Toner kann alternativ auch auf einen sekundären Träger, beispielsweise Papier, Film u. dgl., übertragen werden und dann fixiert werden. Das vorstehende elektrostatische latente Bild kann auf einen sekundären Träger

30 übertragen und entwickelt werden. Das elektrophotographische Verfahren ist ein Bildausbildungsverfahren, welches die Ausbildung der Bilder in der vorstehend geschilderten

35 Weise umfaßt.

Die bei diesen elektrophotographischen Verfahren eingesetzten lichtempfindlichen Materialien müssen die folgenden grundlegenden Eigenschaften besitzen wie
1. das lichtempfindliche Material kann zu dem geeigneten
5 elektrischen Potential im Dunkeln aufgeladen werden,
2. es läßt höchstens eine geringe, auf der Oberfläche desselben aufgeladene elektrische Spannung im Dunkeln entweichen und 3. es entlädt sich rasch bei der Bestrahlung mit Licht. Die allgemein für photoleitende Materialien eingesetzten anorganischen Materialien besitzen verschiedene Vorteile und verschiedene Nachteile. Selen, das in weitem Umfang zur Zeit verwendet wird, erfüllt zufriedenstellend die vorstehend abgehandelten Faktoren 1. bis 3. Jedoch sind dessen Herstellungskosten hoch und das
10 Material hat eine schlechte Flexibilität, so daß es schwierig wird, ein Band aus diesem Material zu formen. Das Material muß mit großer Sorgfalt gehandhabt werden, da es gegenüber Wärme und mechanischem Schlag sehr empfindlich ist. Cadmiumsulfid und Zinkoxid werden gleichfalls als
15 lichtempfindliche Materialien verwendet, die in einem Harzbinder dispergiert werden. Diese lichtempfindlichen Materialien sind jedoch in solchen Eigenschaften wie Glätte, Härte, Zugfestigkeit, Abriebsbeständigkeit u. dgl. schlecht.
20

25 In letzter Zeit wurden zur Vermeidung der Nachteile der anorganischen Materialien verschiedene elektrophotographische lichtempfindliche Materialien unter Anwendung verschiedener organischer Materialien vorgeschlagen. Solche Materialien werden auch in der Praxis verwendet. Beispielsweise ist ein lichtempfindliches Material aus Poly-N-vinylcarbazol und 2,4,7-Trinitrofluoren-9-on bekannt (siehe US-PS 3 484 237), und ferner sind lichtempfindliche Materialien aus Poly-N-vinylcarbazol, sensibilisiert durch
30

einen Farbstoff der Pyryliumsalzreihe (japanische Patentveröffentlichung 25658/73), ein lichtempfindliches Material aus einem eutektischen Komplex aus einem Farbstoff und einem Harz als Hauptkomponenten (japanische 5 Patentveröffentlichung 10735/72) u. dgl. bekannt.

Andere in letzter Zeit vorgeschlagene Materialien umfassen ein hochempfindliches elektrophotographisches lichtempfindliches Material, das aus einer Kombination eines eine elektrische Ladung bei der Einwirkung von 10 Licht erzeugenden Materials, welches nachfolgend als Ladungserzeugungsmaterial bezeichnet wird, und eines zum Transport der in dieser Weise erzeugten Ladung fähigen Materials, das nachfolgend als Ladungstransportmaterial bezeichnet wird, aufgebaut ist. Beispielsweise beschreibt 15 die US-PS 3 791 826 ein lichtempfindliches Material, das aus einer Ladungserzeugungsschicht und einer darauf ausgebildeten Ladungstransportschicht aufgebaut ist. Die US-PS 3 573 906 beschreibt ein lichtempfindliches Material, das einer Ladungstransportschicht und einer darauf ausgebildeten Ladungserzeugungsschicht aufgebaut ist. Die US- 20 PS 3 764 315 beschreibt ein lichtempfindliches Material mit einer lichtempfindlichen Schicht, welche durch Dispergierung eines Ladungserzeugungsmaterials in einem Ladungstransportmaterial ausgebildet wurde. In den lichtempfindlichen Materialien dieser Art wurden zahlreiche brauchbare Ladungserzeugungsmaterialien vorgeschlagen. Jedoch sind bis jetzt keine für die Praxis wertvollen Ladungstransportmaterialien vorgeschlagen. Ein ausgezeichnetes 25 Ladungstransportmaterial muß ausreichend das Licht der zur Erzeugung einer Ladung aus dem Ladungserzeugungsmaterial geeigneten Wellenlänge zu dem Ladungserzeugungsmaterial durchlassen. Das Material muß nach der Ladung ein 30 ausreichendes Potential beibehalten und das Material muß

rasch die durch das Ladungserzeugungsmaterial erzeugte Ladung transportieren.

Infolge ausgedehnter Untersuchungen wurde nun gefunden, daß die durch die allgemeinen Formeln I, II oder 5 III aufgeführten Hydrazonverbindungen tatsächlich wertvoll für praktische Anwendungen als Ladungstransportmaterialien für elektrophotographische lichtempfindliche Materialien sind.

Die durch die nachfolgende allgemeine Formel I angegebenen Hydrazonverbindungen sind keine neuen Verbindungen und es ist in der US-PS 3 765 884 angegeben, daß die Hydrazonmaterialien als photoleitende Materialien für die Elektrophotographie verwendet werden. Es ist jedoch darauf hinzuweisen, daß die durch die allgemeine Formel I 10 aufgezeigten Verbindungen praktisch keine Funktion als photoleitende Materialien besitzen, sondern als Ladungstransportmaterialien im Rahmen der Erfahrung wirken. Um 15 als photoleitendes Material zu wirken, muß das Material durch Absorption von aufgestrahltem Licht erregt werden. Die durch die allgemeine Formel I angegebenen Verbindungen zeigen jedoch nur eine geringe Absorption im sichtbaren Bereich. Infolgedessen müssen die Verbindungen 20 einen Sensibilisator für den praktischen Gebrauch enthalten. Ferner ist darauf hinzuweisen, daß die Empfindlichkeit der Verbindungen niedrig ist, selbst wenn die Verbindungen zusammen mit Sensibilisatoren verwendet werden. Falls andererseits jedoch die Verbindungen der allgemeinen Formel I für lichtempfindliche Materialien in Kombination mit Ladungserzeugungsmaterialien verwendet werden, 25 30 weisen sie eine hohe Empfindlichkeit auf, die aufgrund der üblichen technischen Kenntnis niemals vermutet werden konnte.

Beispiele für die Anwendung von Hydrazonverbindungen als elektrophotographische lichtempfindliche Materialien sind in den US-PS 3 717 462 und 4 150 987, den japanischen Patentveröffentlichungen 52063/80, 52064/80 u. dgl. 5 gegeben. In diesen Beispielen werden jedoch kondensierte polycyclische Materialien oder N-Alkylaminosubstitutionsprodukte verwendet, so daß diese lichtempfindlichen Materialien den Fehler einer niedrigen Oxidationsbeständigkeit gegenüber dem bei der Koronaentladung ausgebildeten 10 Ozon, eine niedrige Stabilität gegenüber Licht und Wärme, einen größeren Dunkelabfall u. dgl. besitzen. Diese Nachteile sind fatal schlechter als bei den vorstehend geschilderten üblichen lichtempfindlichen Materialien.

Im Rahmen der Erfindung wurde vorhergehend festgestellt, daß elektrophotographische lichtempfindliche Materialien mit lichtempfindlichen Schichten, welche N-Arylaminosubstitutionsverbindungen enthalten, diese von den üblichen lichtempfindlichen Materialien gezeigten Fehler gut überwinden. Außerdem besaßen sie eine hohe Empfindlichkeit, 15 ein niedriges Restpotential, welches Schleier verursacht, und besaßen eine geringe Abweichung von Restpotential und Empfindlichkeit bei wiederholtem Gebrauch und waren von 20 ausgezeichneter Dauerhaftigkeit. Diesen Gegenstand behandeln die japanischen Patentanmeldungen 85495/80 und 25 180148/80.

Gemäß der vorliegenden Erfindung ergeben sich elektrophotographische lichtempfindliche Materialien mit ausgezeichneten Eigenschaften wie in den vorstehenden japanischen Patentanmeldungen 85495/80 und 180148/80 unter Anwendung von Hydrazonderivaten mit neuen Strukturen.

Eine Aufgabe der Erfindung besteht in einem elektrophotographischen lichtempfindlichen Material mit einer elektrophotographischen lichtempfindlichen Schicht, die ein neues Ladungstransportmaterial enthält.

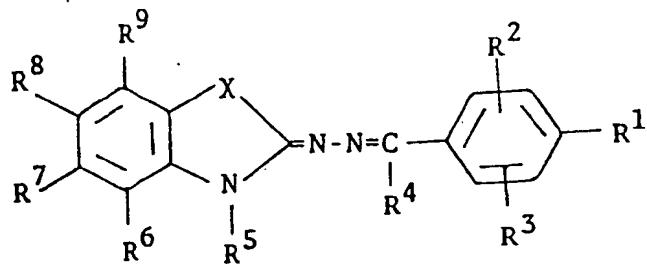
5 Eine weitere Aufgabe der Erfindung besteht in einem elektrophotographischen lichtempfindlichen Material mit einer elektrophotographischen lichtempfindlichen Schicht mit einer hohen Empfindlichkeit, die ein niedrigeres Restpotential ergibt.

10 Eine weitere Aufgabe der Erfindung besteht in einem elektrophotographischen lichtempfindlichen Material mit einer stabilen elektrophotographischen lichtempfindlichen Schicht, welche eine hohe Stabilität gegen Oxidation durch das bei der Koronaentladung gebildete Ozon, Licht und Wärme besitzt, die einen geringeren Dunkelabfall des Oberflächenpotentials verursacht, die eine geringere Erhöhung und Abweichung des Restpotentials bei wiederholtem Gebrauch zeigt und eine geringere Abweichung der Empfindlichkeit besitzt.

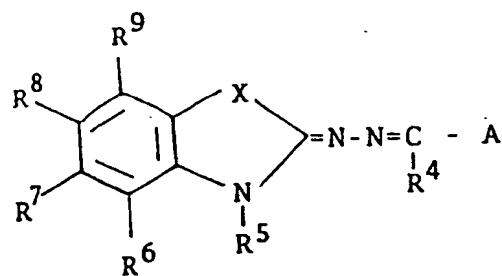
20 Eine weitere Aufgabe der Erfindung besteht in einem elektrophotographischen lichtempfindlichen Material mit einer elektrophotographischen lichtempfindlichen Schicht, die ein Ladungstransportmaterial enthält, welche unter Anwendung eines Rohmaterials mit geringer oder keiner Toxizität hergestellt werden kann. Das erhaltene photographische lichtempfindliche Material mit geringer oder keiner Elektrotoxizität ist deshalb sicher sowohl bei der Handhabung als auch bei der Abfallbeseitigung desselben.

25 Eine weitere Aufgabe der Erfindung besteht in einer stabilen Ladungstransportschicht, die eine hohe Filmfestigkeit besitzt, von ausgezeichneter Homogenität ist und eine

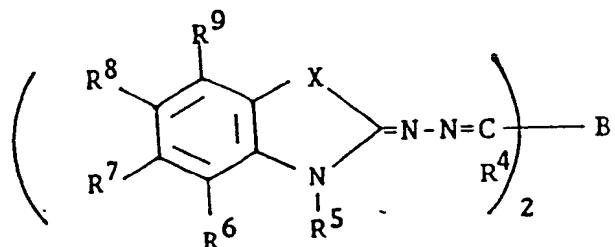
geringere Schädigung bei Ermüdung zeigt. Eine weitere Aufgabe der Erfindung besteht in der Herstellung eines elektrophotographischen lichtempfindlichen Materials mit einer lichtempfindlichen Schicht, die eine Verbindung entsprechend den folgenden allgemeinen Formeln I, II oder III enthält:



I



II



III

worin

5 X ein Sauerstoffatom, ein Schwefelatom, ein Selenatom, eine gegebenenfalls substituierte Iminogruppe oder gegebenenfalls substituierte Methylengruppe bedeuten. Die Substituenten bestehen aus einer Alkylgruppe mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen oder einer Aralkylgruppe mit 7 bis 16 Kohlenstoffatomen,

10 R¹ eine Alkoxygruppe, eine Aralkyloxygruppe oder eine substituierte Aminogruppe entsprechend $\begin{array}{c} R^{10} \\ \diagdown \\ R^{11} \diagup N \end{array}$,

15 10 worin R¹⁰ und R¹¹, die gleich oder unterschiedlich sein können, eine gegebenenfalls substituierte Alkylgruppe, eine gegebenenfalls substituierte Phenylgruppe oder eine zur Bildung eines heterocyclischen Ringes mit dem Gehalt des Stickstoffatoms fähige Gruppe, falls R¹⁰ und R¹¹ sich miteinander vereinigen, darstellt,

R² und R³ unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine Alkylgruppe oder eine niedere Alkoxygruppe,

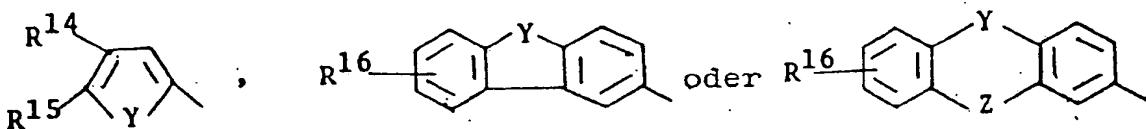
20 14 R⁴ ein Wasserstoffatom, eine Alkylgruppe oder eine gegebenenfalls substituierte Phenylgruppe,

R⁵ eine gegebenenfalls substituierte Alkylgruppe,

25 R⁶, R⁷, R⁸ und R⁹ unabhängig voneinander eine gegebenenfalls substituierte Alkylgruppe, eine gegebenenfalls substituierte Phenylgruppe, eine gegebenenfalls substituierte Alkoxygruppe, eine gegebenenfalls substituierte Aralkyloxygruppe, ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom oder eine Aminogruppe entsprechend $\begin{array}{c} R^{12} \\ \diagdown \\ R^{13} \diagup N^- \end{array}$,

30 30 worin R¹² und R¹³ ein Wasserstoffatom oder die Gruppe entsprechend vorstehend R¹⁰ und R¹¹ angeben, wobei die Reste R⁶, R⁷, R⁸ und R⁹ weiterhin miteinander unter Bildung eines kondensierten Kohlenstoffringes oder eines kondensierten heterocyclischen Ringes verbunden sein können,

A einen monocyclischen heterocyclischen 5-gliedrigen Ring, einen kondensierten heterocyclischen 5-gliedrigen Ring oder einen kondensierten heterocyclischen 6-gliedrigen Ring entsprechend den folgenden Formeln



- 5 worin Y und Z unabhängig voneinander ein Schwefelatom,
 ein Sauerstoffatom oder eine Gruppe entsprechend N-R¹⁷,
 worin R¹⁷ eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen
 ist, R¹⁴ und R¹⁵ unabhängig ein Wasserstoffatom, eine
 Alkylgruppe, eine Alkoxygruppe oder eine zur Bildung
 10 eines Benzolringes oder Naphthalinringes durch Kombination
 miteinander fähige Gruppe und R¹⁶ ein Wasserstoffatom,
 eine Alkylgruppe, eine Alkoxygruppe, eine Aryloxygruppe,
 eine Acylgruppe, eine Alcoxycarbonylgruppe, eine Aryl-
 oxycarbonylgruppe, ein Halogenatom, eine Monoalkylamino-
 15 gruppe, eine Dialkylaminogruppe, eine Amidgruppe oder
 eine Nitrogruppe darstellen, wobei diese Gruppen jeweils
 einen Substituenten besitzen können, der gleich wie der
 durch R¹⁰ oder R¹¹ vorstehend angegebene ist, und
 B eine Arylgruppe oder eine substituierte Arylgrup-
 20 pe
 bedeuten.

Im Rahmen der Beschreibung bevorzugter Ausführungsformen sind bevorzugte Beispiele für X in den allgemeinen Formeln I, II und III Sauerstoffatome, Schwefelatome, Selenatome, Alkyliminogruppen, Dimethylmethylengruppen u. dgl. Die Alkylgruppe der Alkyliminogruppe stellt eine Alkylgruppe mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen dar. Ein besonders bevorzugtes Beispiel für X ist ein Schwefelatom.

Als Alkoxygruppe oder Aralkyloxygruppe entsprechend R¹ der allgemeinen Formel I seien Alkoxygruppen mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen und Aralkyloxygruppen mit 7 bis 18 Kohlenstoffatomen aufgeführt. Bevorzugte Beispiele dieser Gruppen sind Methoxygruppen, Äthoxygruppen, Propoxygruppen, Butoxygruppen, Octyloxygruppen und Benzyloxygruppen.

Falls R¹ die durch $\begin{array}{c} \text{R}^{10} \\ \diagdown \\ \text{N}^- \\ \diagup \\ \text{R}^{11} \end{array}$ substituierte Aminogruppe ist, sind hinsichtlich R¹⁰ und R¹¹ diese unsubstituierte Alkylgruppen mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, wie Methylgruppen, Äthylgruppen, Propylgruppen, Butylgruppen u. dgl., und Alkylgruppen mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen mit den folgenden Substituenten.

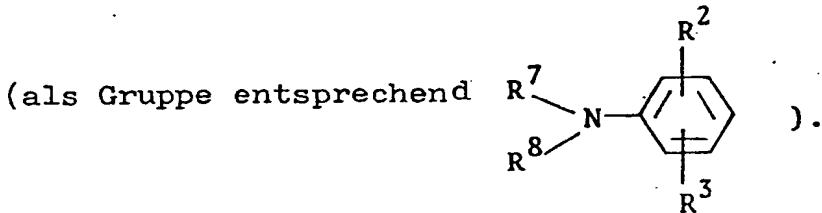
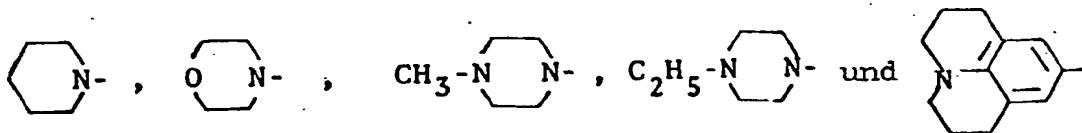
Als Substituenten für die substituierten Alkylgruppen entsprechend R¹⁰ und R¹¹ seien aufgeführt Alkoxygruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Aryloxygruppen mit 6 bis 12 Kohlenstoffatomen, Hydroxygruppen, Arylgruppen mit 6 bis 12 Kohlenstoffatomen, Cyangruppen und Halogenatome. Bevorzugte Beispiele für substituierte Alkylgruppen entsprechend R¹⁰ und R¹¹ sind beispielsweise a) Alkoxyalkylgruppen wie Methoxymethylgruppen, Methoxyäthylgruppen, Äthoxy-methylgruppen, Äthoxypropylgruppen, Methoxybutylgruppen, Propoxymethylgruppen u. dgl., b) Aryloxyalkylgruppen wie Phenoxyalkylgruppen, Phenoxyäthylgruppen, Naphthoxymethylgruppen, Phenoxypentylgruppen u. dgl., c) Hydroxyalkylgruppen wie Hydroxymethylgruppen, Hydroxyäthylgruppen, Hydroxy-propylgruppen, Hydroxyoctylgruppen u. dgl., d) Aralkylgruppen wie Benzylgruppen, Phenäthylgruppen, ω,ω -Diphenylalkylgruppen u. dgl., e) Cyanalkylgruppen wie Cyanmethylgruppen, Cyanäthylgruppen, Cyanpropylgruppen, Cyanbutylgruppen, Cyanoctylgruppen u. dgl. und f) Halogenalkylgruppen wie Chlormethylgruppen, Bromäthylgruppen, Chloräthylgruppen, Brompentylgruppen, Chloroctylgruppen u. dgl.

Auch die durch R¹⁰ und R¹¹ angegebenen Phenylgruppen können Substituenten besitzen und bevorzugte Beispiele für Substituenten für die substituierten Phenylgruppen sind a) Alkylgruppen mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen,
5 b) Alkoxygruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, c) Aryloxygruppen mit 6 bis 7 Kohlenstoffatomen, d) Acylgruppen mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen, e) Alkoxycarbonylgruppen mit 2 bis 5 Kohlenstoffatomen, f) Halogenatome, g) Monoalkylaminogruppen mit Substituenten mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, h) Dialkylaminogruppen mit Substituenten von 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, i) Amidgruppen mit 2 bis 10 4 Kohlenstoffatomen und j) Nitrogruppen.

Insbesondere sind a) bevorzugte Beispiele für Alkylgruppen mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen als Substituenten der substituierten Phenylgruppen entsprechend R¹⁰ und R¹¹ 15 Methylgruppen, Äthylgruppen, geradkettige oder verzweigt-kettige Propylgruppen, Butylgruppen, Pentylgruppen und Hexylgruppen, b) bevorzugte Beispiele für Alkoxygruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen sind Methoxygruppen, Äthoxygruppen, Propoxygruppen und Butoxygruppen, c) bevorzugte Beispiele für Aryloxygruppen sind Phenoxygruppen, o-Tolyl-oxygruppen, m-Tolyloxygruppen und p-Tolyloxygruppen, 20 d) bevorzugte Beispiele für Acylgruppen sind Acetylgruppen, Propionylgruppen, Benzoylgruppen, o-Toluoylgruppen, m-Toluoylgruppen und p-Toluoylgruppen, e) bevorzugte Beispiele für Alkoxycarbonylgruppen mit 2 bis 5 Kohlenstoffatomen sind Methoxycarbonylgruppen, Äthoxycarbonylgruppen, Propoxycarbonylgruppen und Butoxycarbonylgruppen, f) bevorzugte Beispiele für Halogenatome sind Chloratome, Bromatome und Fluoratome, g) bevorzugte Beispiele für Monoalkylaminogruppen, die mit einer Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen substituiert sind, sind Methylaminogruppen, Äthylaminogruppen und Butylaminogruppen, h) für die Praxis geeignete Beispiele für mit einer Alkylgruppe mit 1 bis 4

Kohlenstoffatomen substituierte Dialkylaminogruppen sind Dimethylaminogruppen, Diäthylaminogruppen, Dipropylaminogruppen, Dibutylaminogruppen und N-Methyl-n-Äthylaminogruppen, i) bevorzugte Beispiele für die Amidgruppe sind 5 Acetamidgruppen, Propionamidgruppen u. dgl. und j) ein weiterer für die Praxis bedeutsamer Substituent besteht aus der Nitrogruppe.

Als durch Kombination von R^{10} und R^{11} gebildete heterocyclische Ringe werden die durch die folgenden Strukturformeln angegebenen heterocyclischen Ringe bevorzugt 10



Es wird bevorzugt, daß R^1 eine substituierte Aminogruppe in dem Fall ist, wo R^{10} und R^{11} eine Methylgruppe, Äthylgruppe, Benzylgruppe, Phenylgruppe oder Tolylygruppe sind. Besonders bevorzugte Beispiele für substituierte 15 Aminogruppen entsprechend R^1 sind die Dimethylaminogruppe, die Diäthylaminogruppe, die Dibenzylaminogruppe, die Diphenylaminogruppe, die N-Äthyl-N-phenylaminogruppe u. dgl. Bevorzugte Beispiele für R^2 und R^3 sind Wasserstoffatome, 20 Halogenatome wie Chloratome, Bromatome, Fluoratome u. dgl., Alkylgruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen wie Methylgruppen, Äthylgruppen, Propylgruppen, Butylgruppen u. dgl. und Alkoxygruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen wie

Methoxygruppen, Äthoxygruppen, Propoxygruppen, Butoxygruppen u. dgl. Bevorzugte Beispiele für diese Gruppen sind Wasserstoffatome, Methylgruppen, Methoxygruppen u. dgl.

5 Für die Praxis bedeutsame Beispiele für R^4 sind Wasserstoffatome, Alkylgruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen wie Methylgruppen, Äthylgruppen, Propylgruppen, Butylgruppen u. dgl. oder Phenylgruppen mit oder ohne Substituenten. Die substituierte Phenylgruppe stellt eine Phenylgruppe mit den vorstehend abgehandelten Substituenten R^{10} oder R^{11} dar. Bevorzugte Beispiele für R^4 sind Wasserstoffatome, Methylgruppen, Äthylgruppen, Phenylgruppen und p-(Dimethylamino)phenylgruppen.

15 Die gegebenenfalls substituierte Alkylgruppe entsprechend R^5 ist die gleiche gegebenenfalls substituierte Alkylgruppe, wie sie vorstehend durch R^{10} oder R^{11} angegeben wurde.

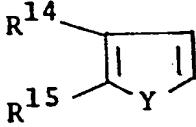
20 R^6 , R^7 , R^8 und R^9 sind gegebenenfalls substituierte Alkylgruppen oder gegebenenfalls substituierte Phenylgruppen, die die gleichen sein können, wie sie vorstehend für R^{10} oder R^{11} angegeben sind. Weitere Beispiele derartiger Gruppen sind ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom wie Chloratom, Bromatom, Fluoratom u. dgl., eine Alkoxygruppe mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen wie eine Methoxygruppe, Äthoxygruppe, Propoxygruppe, Butoxygruppe, Octylgruppe, Benzyloxygruppe u. dgl., eine Aralkyloxygruppe mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen wie eine Benzyloxygruppe, Phenäthoxygruppe u. dgl. und die Aminogruppe entsprechend $\begin{array}{c} R^{12} \\ | \\ N- \\ | \\ R^{13} \end{array}$,

25 30 worin R^{12} und R^{13} ein Wasserstoffatom oder die gleiche Gruppe wie die gegebenenfalls substituierten Alkyl- oder Phenyl-

gruppen entsprechend R¹⁰ und R¹¹ bedeuten.

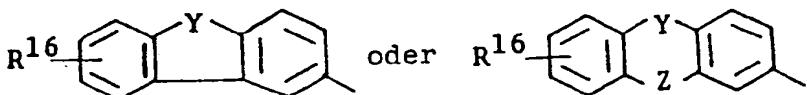
R⁶, R⁷, R⁸ und R⁹ können gleich oder unterschiedlich sein und sie können einen kondensierten Kohlenstoffring wie einen Naphthalinring oder einen kondensierten heterocyclischen Ring wie einen Chinolinring, N-Äthylcarbazolring, Benzofuranring durch Kombination miteinander bilden. Für die durch R⁶, R⁷, R⁸ und R⁹ gezeigten Gruppen wird ein Wasserstoffatom besonders bevorzugt.

Bevorzugte Beispiele für R¹⁴ und R¹⁵ des Restes

10  sind Wasserstoffatome, Alkylgruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen wie Methylgruppen, Äthylgruppen, Propylgruppen, Butylgruppen u. dgl., Alkoxygruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen wie Methoxygruppen, Äthoxygruppen, Propoxygruppen, Butoxygruppen u. dgl. und zur Bildung eines Benzolringes oder Naphthalinringes durch Kombination von R¹⁴ und R¹⁵ fähige Gruppen.

15

Bevorzugte Beispiele für R¹⁶ in den kondensierten heterocyclischen Ringen



20 sind Wasserstoffatome, gegebenenfalls substituierte Alkylgruppen wie die Alkylgruppen mit oder ohne Substituenten entsprechend R¹⁰ und R¹¹ vorstehend, Alkoxygruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Aryloxygruppen mit 6 bis 10 Kohlenstoffatomen, Acylgruppen mit 2 bis 11 Kohlenstoffatomen, Alkoxycarbonylgruppen mit 2 bis 5 Kohlenstoffatomen, Aryloxycarbonylgruppen mit 7 bis 11 Kohlenstoffatomen, Monoalkylaminogruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Dialkylaminogruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Amid-

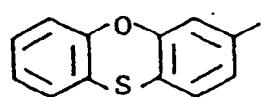
25

gruppen mit 2 bis 9 Kohlenstoffatomen und die Nitrogruppe, wobei diese Gruppen Substituenten tragen können.

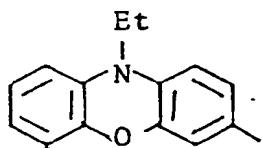
Insbesondere sind bevorzugte Beispiele der Alkoxygruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen entsprechend vorstehend R¹⁶ Methoxygruppen, Äthoxygruppen, Propoxygruppen, Butoxygruppen u. dgl.; bevorzugte Beispiele für die Aryloxygruppen sind Phenoxygruppen, o-Tolyloxygruppen, m-Tolyloxygruppen und p-Tolyloxygruppen; bevorzugte Beispiele für die Acylgruppe sind Acetylgruppen, Propionylgruppen, Benzoylgruppen, eine o-Toluoylgruppe, eine m-Toluoylgruppe oder p-Toluoylgruppe; bevorzugte Beispiele für die Alkoxycarbonylgruppe mit 2 bis 5 Kohlenstoffatomen sind die Methoxycarbonylgruppe, die Äthoxycarbonylgruppe, die Propoxycarbonylgruppe und die Butoxycarbonylgruppe; bevorzugte Beispiele für die Aryloxycarbonylgruppe mit 7 bis 11 Kohlenstoffatomen sind die Phenoxy carbonylgruppe, die o-Tolyloxycarbonylgruppe, die m-Tolyloxycarbonylgruppe und die p-Tolyloxycarbonylgruppe; bevorzugte Beispiele für Halogenatome sind Chloratome, Bromatome und Fluoratome, bevorzugte Beispiele für die mit einer Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen substituierte Monoalkylaminogruppe sind die Methylaminogruppe, die Äthylaminogruppe und die Butylaminogruppe; bevorzugte Beispiele für die mit Alkylgruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen substituierte Dialkylaminogruppe sind die Dimethylaminogruppe, die Diäthylaminogruppe, die Dipropylaminogruppe, die Dibutylaminogruppe und die N-Methyl-N-äthylaminogruppe; bevorzugte Beispiele für die Amidgruppe sind die Acetamidgruppe und die Propionamidgruppe und einen weiteren Substituenten stellt die Nitrogruppe dar.

Bevorzugte Beispiele für heterocyclische 5-gliedrige Ringe entsprechend A sind 2-Furylgruppen, 2-Thienylgruppen, 1-Methyl-2-pyrrolylgruppen und 5-Methyl-2-thienyl-

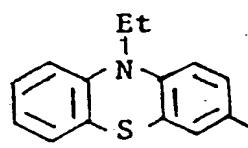
gruppen; für die Praxis bevorzugte Beispiele eines kondensierten heterocyclischen 5-gliedrigen Ringes entsprechend A sind die 2-Benzo[b]thienylgruppe, die 2-Naphtho-[2,3-b]thienylgruppe, die 9-Äthylcarbazol-2-ylgruppe,
 5 die Dibenzothiophen-2-ylgruppe und bevorzugte Beispiele für kondensierte heterocyclische 6-gliedrige Ringe entsprechend A sind die 2-Phenoxythiinylgruppe, die 10-Phenoxyazin-3-ylgruppe und die 10-Äthylphenothiazin-3-ylgruppe entsprechend den folgenden Formeln



10 2-Phenoxythiinyl-
gruppe



10-Äthylphenoxyazin-3-ylgruppe



10-Äthylphenothiazin-3-ylgruppe

Unter diesen Gruppen sind bevorzugte Beispiele die
 5-Methyl-2-thienylgruppe, die 2-Benzo[b]thienylgruppe,
 15 die 9-Äthylcarbazol-2-ylgruppe, die Dibenzothiophen-2-ylgruppe und die 10-Äthylphenothiazin-3-ylgruppe.

Bevorzugte Beispiele für B sind Phenylgruppen und Naphthylgruppen. Falls diese Gruppen einen Substituenten tragen, ist der Substituent gleich wie die durch R² oder 20 R³ angegebene Gruppe.

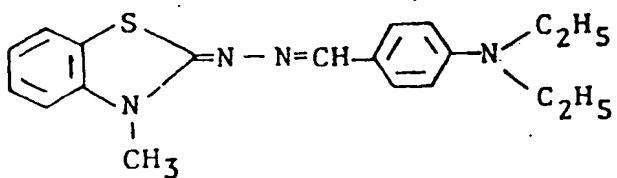
Bevorzugte Beispiele für Hydrazonverbindungen entsprechend den allgemeinen Formeln I, II oder III sind nachfolgend angegeben.

3208866

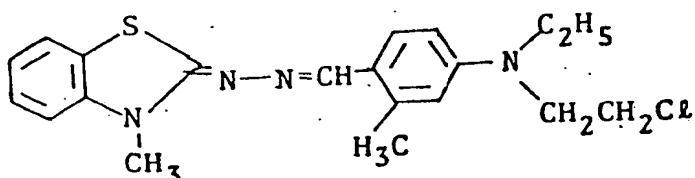
11-03-69

~~-23-~~
24.

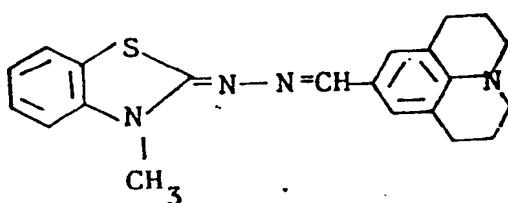
(1)



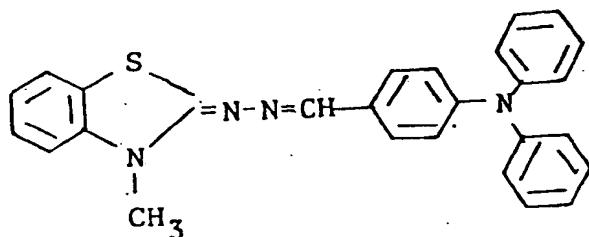
(2)



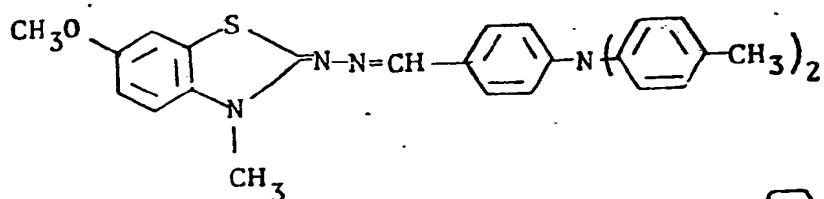
(3)



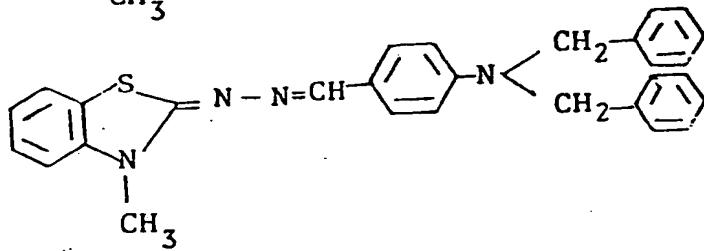
(4)



(5)



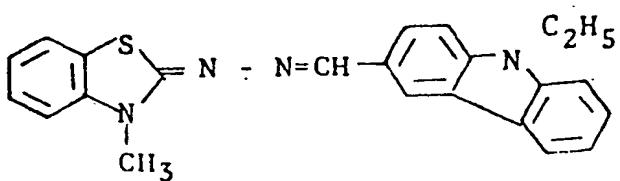
(6)



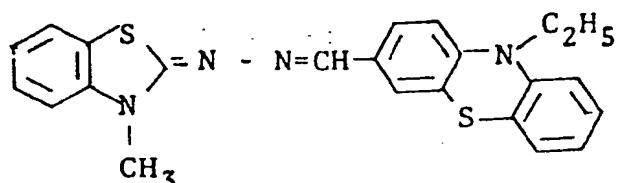
3208866

~~-24-~~
25.

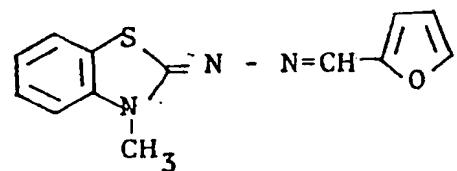
(7)



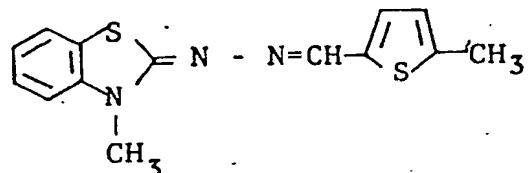
(8)



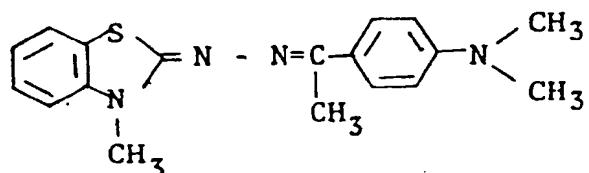
(9)



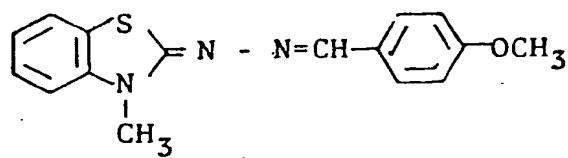
(10)



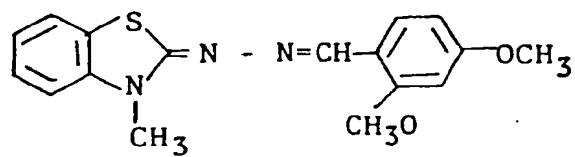
(11)

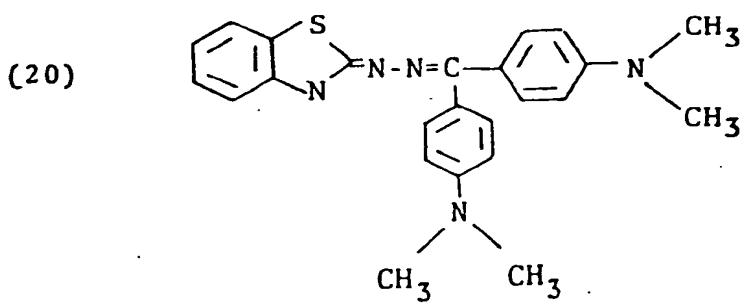
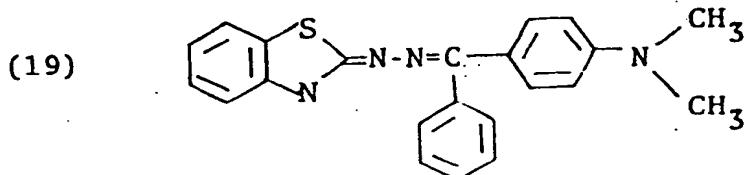
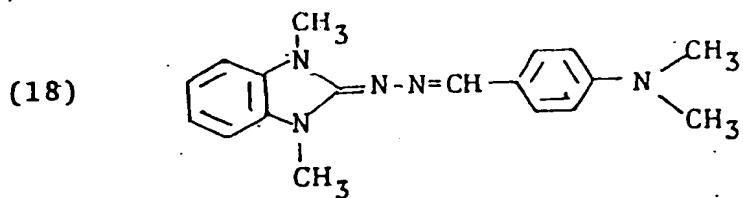
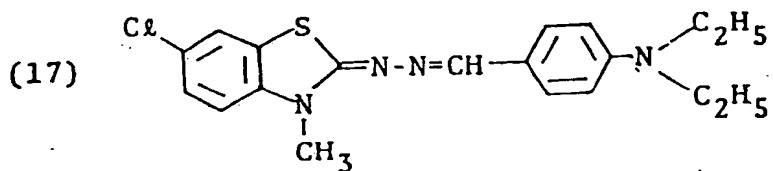
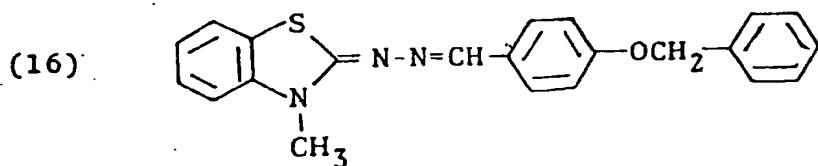
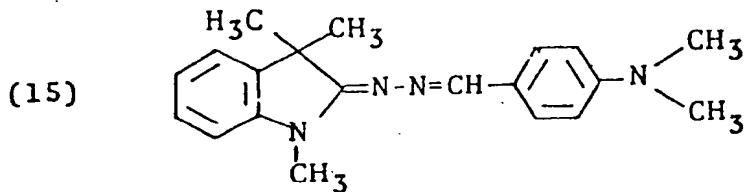
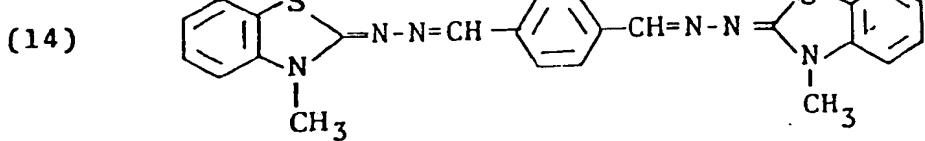


(12)



(13)





Die Hydrazonverbindungen entsprechend den allgemeinen Formeln I, II oder III können leicht nach bekannten Verfahren hergestellt werden. Sie können durch eine Dehydratisierungskondensation von Aldehyden oder Ketonen 5 entsprechend den heterocyclischen Hydrazonen in einem Lösungsmittel gegebenenfalls unter Zusatz einer geringen Menge einer Säure (Essigsäure oder eine anorganische Säure) als Kondensationsmittel hergestellt werden. Als bei der Umsetzung verwendbare Lösungsmittel seien Alkohole wie Methanol, Äthanol u. dgl., aromatische Kohlenwasserstoffe wie Benzol, Xylol u. dgl., Dioxan, Tetrahydrofuran, N,N-Dimethylformamid u. dgl. aufgeführt. Diese können allein oder als Gemische von mehreren verwendet werden. Die Verfahren zur Herstellung der Hydrazonverbindungen entsprechend den allgemeinen Formeln I, II oder 10 III sind in der US-PS 3 765 884 und den japanischen Patentanmeldungen 85495/80 und 180148/80 aufgeführt.

Bei Anwendung der durch die allgemeinen Formeln I, II oder III aufgeführten Verbindungen als Ladungstransportmaterial wird es möglich, die Eigenschaften des Filmes hinsichtlich Dauerhaftigkeit, Ladungseigenschaften und Restpotential-eigenschaften der elektrophotographischen lichtempfindlichen Schicht, die das Ladungstransportmaterial enthält, zu verbessern. Da weiterhin die 20 Verbindungen der allgemeinen Formeln I, II oder III ausgezeichnete Verträglichkeiten mit verschiedenen hochmolekularen Bindern besitzen, wird die elektrophotographische lichtempfindliche Schicht nicht trüb oder opak, selbst wenn eine große Menge des Ladungsübertragungsmaterials 25 zusammen mit dem hochmolekularen Binder in der lichtempfindlichen Schicht verwendet wird. Somit kann der Auswahlbereich und die Menge des hochmolekularen Binders für das Ladungstransportmaterial erweitert werden, so daß ein elektrophotographisches lichtempfindliches Material 30

rial mit bevorzugten Ladungstransporteigenschaften hergestellt werden kann. Ferner kann der hergestellte Film für sämtliche speziellen Zwecke und Gebrauchsanwendungen angewandt werden.

5 Die Verbindungen entsprechend den allgemeinen Formeln I, II oder III sind insofern vorteilhaft, als die Verbindungen wirksame elektrophotographische lichtempfindliche Materialien in Kombination mit beliebigen Ladungserzeugungsmaterialien liefern können.

10 Beispiele für die im Rahmen der Erfindung verwendeten Ladungserzeugungsmaterialien sind die folgenden:

(1) Selen und Selenlegierungen.

(2) Anorganische Photoleiter wie CdS, CdSe, CdSSe, ZnO und ZnS.

15 (3) Phthalocyaninpigmente wie Metall-Phthalocyanine und Nicht-Metall-Phthalocyanine.

(4) Azofarbstoffe wie Monoazofarbstoffe und Disazofarbstoffe.

20 (5) Pigmente der Perylenreihe wie Perylensäureanhydrid und Perylensäureimid.

(6) Indigoidfarbstoffe.

(7) Chinacridonpigmente.

(8) Polycyclische Chinone wie Anthrachinon, Pyrenchinon, Anthanthrone und Flavanthrone.

25 (9) Bisbenzimidazolpigmente.

(10) Cyaninfarbstoffe.

(11) Squarinverbindungen.

(12) Indanthronpigmente.

(13) Xanthenfarbstoffe.

30 (14) Ladungsübertragungskomplexe, die aus einem Elektronen liefernden Material wie Poly-N-vinylcarbazol und Elektronenakzeptoren wie Trinitrofluoren aufgebaut sind.

(15) Eutektische Komplexe, die aus Pyryliumsalzfarbstoffen und Polycarbonatharzen aufgebaut sind.

(16) Amorphes Silicium u. dgl.

Der zusammen mit den Verbindungen der allgemeinen
5 Formeln I, II oder III gemäß der Erfindung verwendete
hochmolekulare Binder ist ein filmbildendes Polymeres
oder Copolymeres von hohem Molekulargewicht mit hydro-
phoben Eigenschaften, einer hohen Durchlässigkeit und
guten elektrischen Isoliereigenschaften. Bevorzugte Bei-
10 spiele derartiger Polymerer oder Copolymerer sind die
folgenden:

- (1) Polystyrolharze
- (2) Polyvinylchloridharze
- (3) Polyvinylidenchloridharze
- 15 (4) Polyvinylacetatharze
- (5) Acrylharze
- (6) Methacrylharze
- (7) Styrol-Butadiencopolymere
- (8) Vinylidenchlorid-Acrylnitrilcopolymere
- 20 (9) Vinylchlorid-Vinylacetatcopolymere
- (10) Siliconharze
- (11) Polyesterharze
- (12) Polycarbonatharze
- (13) Styrol-Alkydharze
- 25 (14) Silicon-Alkydharze
- (15) Phenol-Formaldehydharze

Diese hochmolekularen Binder können einzeln oder als
Gemisch verwendet werden, wenn auch die erfindungsgemäß
einzusetzenden Binder nicht auf derartige Materialien be-
30 schränkt sind.

Das elektrophotographische lichtempfindliche Material
wird gemäß der Erfindung durch einheitliche Dispergierung

oder Auflösung des vorstehend abgehandelten Ladungs-transportmaterials in einem hochmolekularen Binder zusammen mit einem Ladungserzeugungsmaterial und Ausbildung einer Schicht der Dispersion oder Lösung auf einem leitenden Träger hergestellt. Falls jedoch ein organischer Farbstoff als Ladungserzeugungsmaterial verwendet wird, wird es bevorzugt, den organischen Farbstoff im aggregierten Zustand zu verwenden und den aggregierten Farbstoff mit dem Ladungstransportmaterial im homogenen Zustand zu vermischen, da ein unter Anwendung derartiger Materialien herstelltes lichtempfindliches Material hochempfindlich ist und eine ausgezeichnete Dauerhaftigkeit besitzt. Ferner wird im Rahmen der Erfindung ein lichtempfindliches Material mit den ausgezeichnetsten elektrophotographischen Eigenschaften erhalten, wenn eine Zweischichtstruktur verwendet wird. Die Struktur wird ausgebildet, indem eine Ladungserzeugungsschicht, welche aus einem Ladungserzeugungsmaterial als Hauptkomponente aufgebaut ist, auf einem leitenden Träger gegebenenfalls über eine Zwischenschicht ausgebildet wird und eine Ladungstransportschicht, die aus dem Ladungstransportmaterial als Hauptkomponente aufgebaut ist, anstoßend an die Ladungserzeugungsschicht ausgebildet wird. Das lichtempfindliche Material wird erhalten, indem eine Ladungstransportschicht, die darin dispergiert Feinteilchen eines Ladungserzeugungsmaterials enthält, auf einem leitenden Träger ausgebildet wird. Erforderlichenfalls kann wirksam im Rahmen der Erfindung eine Zwischenschicht eingesetzt werden.

Auch wenn die Zweischichtstruktur angewandt wird, bestimmt sich die Wahl der oberen Schicht aus der Ladungserzeugungsschicht und der Ladungstransportschicht durch die Wahl der Polarität der auf der Oberfläche des lichtempfindlichen Materials auszubildenden Ladung. D.h., wenn die elektrophotographische lichtempfindliche Schicht nega-

tiv zu laden ist, ist es vorteilhaft, um die gewünschten Eigenschaften zu erhalten, die Ladungstransportschicht als obere Schicht auszuwählen.

5 Gemäß der Erfindung ist es vorteilhaft, die Ladungs- transportschicht als obere Schicht auszubilden, da die Verbindungen der allgemeinen Formeln I, II oder III vor- herrschend für die positive Ladungsübertragung dienen.

10 Wenn eine aus einer getrennten Ladungserzeugungs- schicht und Ladungstransportschicht aufgebaute Zweischicht- struktur für das elektrophotographische lichtempfindliche Material gemäß der Erfindung eingesetzt wird, kann die La- dungserzeugungsschicht auf dem leitenden Träger direkt oder nach der darauf erfolgenden Ausbildung einer Zwischen- schicht wie einer Haftungsschicht oder einer Sperrsicht 15 mittels

- (1) Vakuumabscheidung,
- (2) Aufziehen einer Lösung des in einem geeigneten Lösungsmittel gelösten Ladungserzeugungsmaterials oder
- (3) Aufziehen einer Dispersion, die durch feine 20 Dispergierung des Ladungserzeugungsmaterials in einem Dispersionsmedium unter Anwendung einer Kugelmühle, eines Homogenisators u. dgl. gegebenenfalls zusammen mit dem hochmolekularen Binder erhalten wurde, aufgebracht werden. In diesem Fall kann der für die Schicht eingesetzte hoch- 25 molekulare Binder das gleiche Material sein, wie der für die Transportschicht eingesetzte Binder.

30 Die Stärke der das lichtempfindliche Material gemäß der Erfindung bildenden Ladungserzeugungsschicht kann beliebig sein, beträgt jedoch vorzugsweise 0,05 bis 5 µm, stärker bevorzugt 0,1 bis 3 µm.

Die Verbindungen gemäß der Erfindung entsprechend den allgemeinen Formeln I, II oder III werden zusammen mit einem hochmolekularen Binder verwendet. Es wird bevorzugt, daß der Anteil des hochmolekularen Binders 5 0,8 bis 4 Gewichtsteile auf 1 Gewichtsteil der Verbindung gemäß der Erfindung beträgt. Wenn das Ladungserzeugungs- material und das Ladungstransportmaterial in der gleichen Schicht vorliegen, wird es bevorzugt, 0,8 bis 4 Gewichts- teile des hochmolekularen Binders und 0,1 bis 2 Gewichts- 10 teile des Ladungserzeugungsmaterials auf einen Gewichts- teil der Verbindung (Ladungstransportmaterial) gemäß der Erfindung einzusetzen.

Auch im Fall der Anwendung der Ladungserzeugungs- schicht, die aus einer Dispersion eines Ladungserzeugungs- 15 materials in einem hochmolekularen Binder aufgebaut ist, wird es bevorzugt, den hochmolekularen Binder in einem Be- reich von weniger als 10 Gewichtsteilen auf einen Ge- wichtsteil des Ladungserzeugungsmaterials einzusetzen.

Beispiele für den für die lichtempfindlichen Materialien gemäß der Erfindung eingesetzten leitenden Träger umfassen Papiere oder Kunststoffmaterialträger, die einer Leitfähigkeitsbehandlung durch Aufbringung einer leitenden Verbindung oder einer metallischen Dünnschicht auf die Oberfläche unterworfen wurden, Metallbleche, welche gegebenenfalls eine Schicht aus Palladium, Aluminium u. dgl. 20 auf der Oberfläche derselben durch Vakuumabscheidung oder -aufziehen besitzen, sowie Aluminiumbleche.

Gemäß der Erfindung kann eine Zwischenschicht zwi- 30 schen dem Träger und der Ladungserzeugungsschicht oder der Ladungstransportschicht ausgebildet werden oder zwi- schen der lichtempfindlichen Schicht, die das Ladungser- zeugungsmaterial und das Ladungstransportmaterial enthält.

Zur Ausbildung dieser Zwischenschichten verwendbare Materialien umfassen hochmolekulare Binder sowie organische Verbindungen von hohem Molekulargewicht wie Casein, Gelatine, Stärke, Polyvinylalkohol, Polyvinylacetat, 5 Äthylcellulose, Carboxymethylcellulose u. dgl. sowie Metalloxide wie Aluminiumoxid.

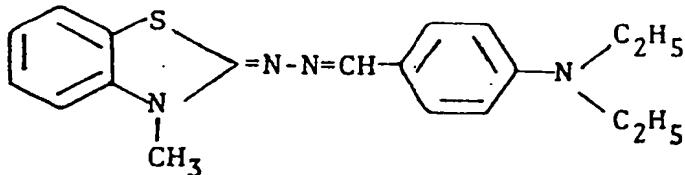
Die Erfindung wird nachfolgend anhand der folgenden Beispiele erläutert, ohne daß die Erfindung hierauf begrenzt ist. In den Beispielen sind sämtliche Teile auf 10 das Gewicht bezogen, falls nichts anderes angegeben ist.

Herstellungsbeispiele 1 bis 7

Herstellung der Verbindung (1) gemäß der Erfindung

In einem Gemisch aus 500 ml Äthanol und 100 ml Essigsäure wurden 30 g 3-Methyl-2-benzothiazolinonhydrazon und 15 30 g p-(Diäthylamino)benzaldehyd gelöst. Die dabei erhaltenen Lösung wurde 2 Stunden am Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlung des Reaktionsgemisches wurde der gebildete gelbe Niederschlag abfiltriert, getrocknet und dann aus Äthanol umkristallisiert, wobei 43 g der Verbindung (1), nämlich 20 N-[p-(Diäthylamino)-benzyliden]-N'-(3-methyl-2-benzothiazoliden)hydrazin erhalten wurden.

Verbindung (1)

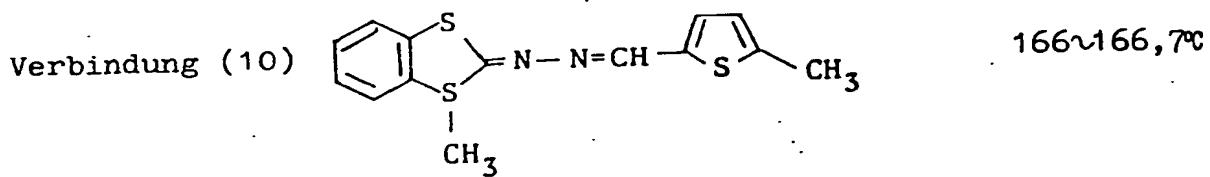
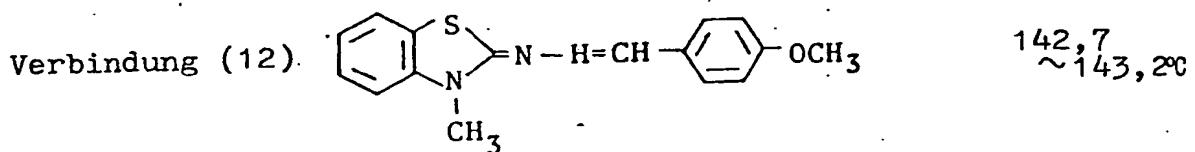
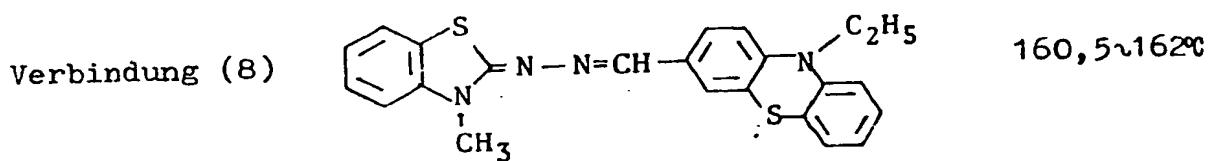
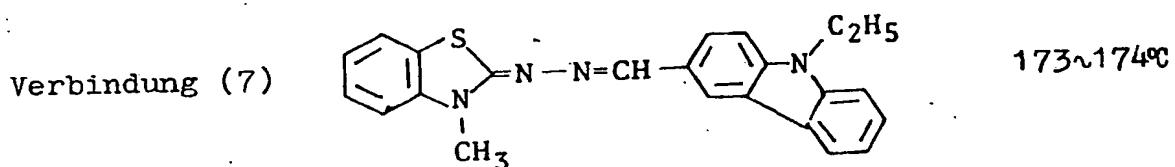
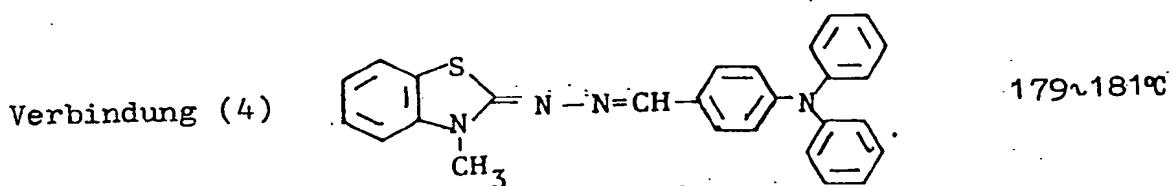
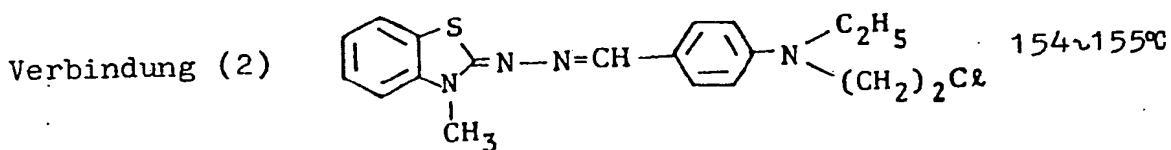


Schmelzpunkt: 139,5 bis 140,3°C

Ausbeute: 77 %

Die anderen Verbindungen gemäß der Erfindung können in der vorstehend beschriebenen Weise unter Anwendung der entsprechenden Hydrazine und Aldehyde oder Ketone ebenfalls hergestellt werden.

- 5 Beispiele für Verbindungen und deren Schmelzpunkte sind nachfolgend angegeben.



Beispiel 1

Auf der Oberfläche eines gekörnten Aluminiumbleches mit einer Stärke von 0,3 mm wurde eine Selenschicht mit einer Dicke von 0,4 μm durch Vakuumabscheidung zur Ausbildung der Ladungserzeugungsschicht ausgebildet. Dann wurde eine durch Auflösung von 4,6 Teilen der Verbindung (1) und 5,4 Teilen des Polycarbonates aus Bisphenol A in 78 Teilen 1,2-Dichlormethan hergestellte Lösung auf die Schicht unter Anwendung eines drahtumwickelten Stabes 5 aufgezogen und anschließend getrocknet, so daß eine Ladungstransportschicht mit einer Dicke von 8 μm gebildet wurde. In dieser Weise wurde ein elektrophotographisches lichtempfindliches Material mit einer elektrophotographischen lichtempfindlichen Schicht von Doppelschichtstruktur 10 hergestellt.
15

Wenn eine elektrostatische Kopierpapiertestmaschine (Typ SP-428 der Kawaguchi Denki K.K.) verwendet wurde, wurde das lichtempfindliche Material negativ durch Koronaentladung von -5 kV geladen. Nach der Bestrahlung der 20 Oberfläche mit einer Wolframlampe mit einer Farbtemperatur von 3000°K , so daß die Oberflächenbeleuchtung 4,5 Lux betrug, wurde der Halbwertbelichtungsbetrag E_{50} (Lux.sec.) bestimmt, indem die erforderliche Zeit zum Abfall des Anfangsoberflächenpotentials auf die Hälfte gemessen wurde. 25 Die Belichtung betrug 10 Lux sec. Die zwei Stufen von Ladung und Belichtung wurden 3000mal wiederholt, jedoch änderte sich der E_{50} -Wert kaum.

Beispiele 2 bis 12

Nach dem gleichen Verfahren wie in Beispiel 1, wobei 30 jedoch die Verbindungen (2), (3), (4), (6), (7), (8), (9), (10), (11), (12) und (13) anstelle der Verbindung (1) von

Beispiel 1 verwendet wurden, wurden lichtempfindliche Materialien von Doppelschichtstruktur hergestellt. Mit diesen Proben wurden die Halbwertbelichtungsbeträge bei negativer Ladung gemessen. Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle aufgeführt.

	Beispiel	Verbindung	E_{50} (Lux.sec.)
	2	(2)	9
	3	(3)	13
	4	(4)	11
10	5	(6)	10
	6	(7)	12
	7	(8)	25
	8	(9)	52
	9	(10)	15
15	10	(11)	19
	11	(12)	13
	12	(13)	9

Beispiel 13

Zu 660 Teilen Dichlormethan wurden 5 Teile Kupferphthalocyanin- β -typ zugesetzt. Nach der Dispersion des Zusatzes durch Ultraschallbehandlung wurden 40 Teile des Polycarbonates von Bisphenol A und 40 Teile der Verbindung (1) in der Dispersion gelöst, so daß die Überzugsmasse erhalten wurde.

Die Überzugsmasse wurde auf einen leitenden transparenten Träger (Polyäthylenterephthalat-Film von 100 μm Dicke mit einer darauf ausgebildeten dampfabgeschiedenen Schicht aus Indiumoxid mit einem elektrischen Oberflächenwiderstand von $10^3 \Omega$) unter Anwendung eines drahtumwickel-

ten Stabes aufgezogen und getrocknet, so daß ein elektrophotographisches lichtempfindliches Material mit einer elektrophotographischen lichtempfindlichen Schicht mit einer Dicke von 9,5 μm erhalten wurde.

5 Wenn das lichtempfindliche Material durch Koronaentladung von +5 kV positiv geladen wurde und dann der Halbwertabfallbetrag wie in Beispiel 1 gemessen wurde, betrug der E_{50} -Wert 18 Lux·sec.

Beispiel 14

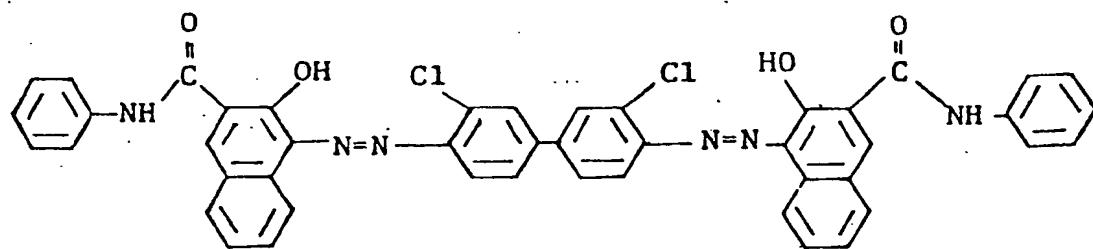
10 Zu 260 Teilen Dichlormethan wurden 2 Teile Chlordanablau mit der nachfolgend angegebenen Strukturformel und 2 Teile des Polycarbonates von Bisphenol A zugesetzt. Das Gemisch wurde in einer Kugelmühle pulverisiert und gemischt, so daß eine Überzugsmasse erhalten wurde, und diese Überzugsmasse wurde auf einen leitenden transparenten Träger (Polyäthylenterephthalat-Film von 100 μm mit einer auf der Oberfläche desselben ausgebildeten dampfabgeschiedenen Schicht aus Indiumoxid mit einem Oberflächenwiderstand von $10^3 \Omega$) unter Anwendung eines drahtumwickelten
15 Stabes aufgezogen und getrocknet, so daß eine Ladungserzeugungsschicht mit einer Dicke von 1 μm gebildet wurde.
20

Dann wurde eine durch Auflösung von 2 Teilen der Verbindung (2) und 4 Teilen des Polycarbonates von Bisphenol A in 60 Teilen Dichlormethan hergestellte Lösung auf die Ladungserzeugungsschicht aufgezogen und getrocknet, so daß eine Ladungstransportschicht mit einer Dicke von etwa 8 μm erhalten wurde.

Wenn auf das in dieser Weise hergestellte elektrophotographische lichtempfindliche Material mit der licht-

empfindlichen Doppelschichtstruktur der Halbwertabfallbelichtungsbetrag bei negativer Ladung in der gleichen Weise wie in Beispiel 1 gemessen wurde, betrug der E_{50} -Wert 12 Lux·sec.

5 Struktur von Chlordianablau:



Beispiele 15 bis 17

Entsprechend dem gleichen Verfahren wie in Beispiel 14, wobei jedoch die Verbindungen (2), (4) und (7) anstelle der Verbindung (1) verwendet wurden, wurden lichtempfindliche Materialien von Doppelschichtstruktur hergestellt. Mit diesen Proben wurden die Halbwertbelichtungsbeträge bei negativer Ladung wie in Beispiel 1 gemessen. Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle enthalten.

	Beispiel	Verbindung	E_{50} Lux·sec.
15	15	(2)	18
	16	(4)	14
	17	(7)	17

Die Erfindung wurde vorstehend anhand bevorzugter Ausführungsformen beschrieben, ohne daß die Erfindung hierauf begrenzt ist.